

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/079322 A1

(51) 国際特許分類: C08L 23/10,  
53/00, C08F 255/00, 210/16

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/03076

(22) 国際出願日: 2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-94830 2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001) JP  
特願2001-94831 2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油  
化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.,  
LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目  
6 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 康博  
(GOTO, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原

市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 中川 将 (NAKA-  
GAWA, Masaru) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原  
市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 巽 富美男 (TAT-  
SUMI, Tomio) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市 姉崎  
海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 町田 修司 (MACHIDA, Shuji)  
[JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市 姉崎海岸 1 番地 1  
Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒  
105-0001 東京都港区虎ノ門 3 丁目 25 番 2 号 プリ  
デストーン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROPYLENE POLYMER COMPOSITION, MOLDED OBJECT, AND POLYOLEFIN COPOLYMER

(54) 発明の名称: プロピレン系重合体組成物と成形体およびポリオレフィン共重合体

(57) Abstract: A propylene polymer composition comprising (A) a propylene block copolymer or a composition consisting of a propylene polymer and a rubber ingredient and (B) a polyolefin copolymer which contains a component eluted at 101°C and higher in temperature-rising fractional chromatography and giving, in <sup>13</sup>C-NMR spectrometry, a peak attributable to an ethylene chain and which has an intrinsic viscosity as measured in decalin at 135°C of 0.5 to 10.0 dl/g; a molded object obtained from the composition; and a polyolefin copolymer which comprises a propylene polymer segment and an ethylene copolymer segment chemically bonded to each other and is the ingredient (B). The propylene block copolymer or the composition comprising a propylene polymer and a rubber ingredient can have excellent impact resistance and excellent tensile strength at break while retaining high rigidity.

[続葉有]



WO 02/079322 A1



---

(57) 要約:

(A) プロピレンブロック共重合体、又はプロピレン重合体とゴム成分の組成物と、(B) 昇温分別クロマトグラフにおいて101℃以上で溶出する成分に $^{13}\text{C}$ -NMR測定からエチレン連鎖に由来するピークが検出され、デカリン中、135℃で測定した極限粘度が0.5～10.0デシリットル/gの範囲であるポリオレフィン共重合体からなるプロピレン系重合体組成物とそれを用いた成形体および、プロピレン重合体セグメントとエチレン系共重合体セグメントが化学結合して上記の(B)成分からなるポリオレフィン共重合体であり、高い剛性を維持したまま、優れた衝撃強度、引張破壊強度を有するプロピレンブロック共重合体、又はプロピレン重合体とゴム成分の組成物が得られる。

## 明細書

プロピレン系重合体組成物と成形体およびポリオレフィン共重合体

### 技術分野

本発明はプロピレン系重合体組成物と成形体及びポリオレフィン共重合体に関し、さらに詳しくは耐衝撃強度、引張り破断強度が改良されたプロピレン系重合体組成物と成形体及びプロピレン系重合体の改質材に用いられるにポリオレフィン共重合体に関するものである。

### 背景技術

従来、ポリプロピレンは、比較的安価で、機械的物性、耐熱性、耐薬品性および加工性に優れるため、広く用いられている。しかし、変形に脆いという欠点があり、耐衝撃性や引張り破断伸びなどの物性が十分ではなかった。

そこでポリプロピレンの耐衝撃性や引張り破断伸びを改良するためにゴム成分をブレンドする方法が用いられる。その方法としては、

(1) 重合段階でプロピレン重合体成分とゴム成分をブレンドする方法。(このブレンド物は一般にプロピレン系ブロック共重合体と呼ばれるが、厳密な意味でプロピレン重合体セグメントとゴム成分のセグメントが化学結合しているブロック共重合体ではない。)

(2) プロピレン重合体あるいはプロピレン系ブロック共重合体と、ゴム成分を混練機によりブレンドする方法。

が挙げられるが、いずれの方法で得られたブレンド物もポリプロピレンとゴム成分の界面強度が十分でなく、よってその物性も十分なものではなかった。また、十分な耐衝撃性を得るためにゴム成分を大量に用いると、材料全体に占めるゴムの割合が増え、コストが高くなるという欠点があった。

そこで、相溶化剤を添加することで、ポリプロピレンとゴム成分の界面強度を高めることにより、ポリプロピレンの剛性を維持したまま衝撃強度を向上させる試みがなされている。例えば、特開 2 0 0 0 - 1 5 4 2 2 2 号公報には、ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレンー c o - プロピレン）セグメントが化学的に結合したブロックコポリマーが開示され、該コポリマー自体が耐衝撃性に優れると同時に、結晶性ポリオレフィンと非晶性ポリオレフィンとの相溶化剤として有用であると記載されている。しかしながら、このコポリマーは、従来のブロック共重合体の製造法と同じ順序で製造されているため、ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレンー c o - プロピレン）セグメントが 1 : 1 で化学的に結合したブロックコポリマー（A - B 型ブロックコポリマー）のみが得られる。このため、界面を強化する効果が十分ではない。また、ポリ（エチレンー c o - プロピレン）セグメントとして、プロピレン系共重合体を使用しているため、低温における物性、特に衝撃強度の向上効果が不十分である。

特開平 1 0 - 3 3 8 7 0 4 号公報には、プロピレン単独重合体とプロピレン系共重合体との相溶化剤として好適なプロピレン系共重合体が開示されている。そして、具体的には、プロピレン系共重合体をグラフト鎖として有するプロピレン系共重合体が開示されている。しかしながら、グラフト鎖の長さが不十分なため、プロピレン単独重合体とプロピレン系共重合体の界面強度の向上効果が不十分であり、その結果、衝撃強度の向上効果が不十分である。

### 発明の開示

本発明の目的は、以上のような状況下で、高い剛性を維持したまま、優れた耐衝撃強度や引張り破断強度を有するプロピレンブロック共重合体や、プロピレン重合体とゴム成分の組成物を提供することである。

本発明者らは、上記の如き課題について鋭意検討した結果、

(A) プロピレンブロック共重合体、又はプロピレン重合体とゴム成分の組成物と、(B) 昇温分別クロマトグラフにおいて101℃以上で溶出する成分にエチレン連鎖に由来するピークが存在し、特定の極限粘度を有するポリオレフィン共重合体からなるプロピレン系重合体組成物が、本目的に適合するものであり、特に(A) プロピレンブロック共重合体、又はプロピレン重合体とゴム成分の組成物と(B) プロピレン重合体セグメントとエチレン系共重合体セグメントが化学結合している共重合体を含むポリオレフィン共重合体からなるプロピレン系重合体組成物が、剛性と耐衝撃性のバランスに優れていること、また、プロピレン重合体セグメントとエチレン系共重合体セグメントが化学結合している上記の(B)が、プロピレンブロック共重合体や、プロピレン重合体とゴム成分の組成物の改質材として有用であることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は以下のプロピレン系重合体組成物およびポリオレフィン共重合体を提供するものである。

[1] (A) プロピレンブロック共重合体、又はプロピレン重合体とゴム成分の組成物と、(B) 昇温分別クロマトグラフにおいて101℃以上で溶出する成分に $^{13}\text{C}$ -NMR測定からエチレン連鎖に由来するピークが検出され、デカリン中、135℃で測定した極限粘度が0.5～10.0デシリットル/gの範囲であるポリオレフィン共重合体からなるプロピレン系重合体組成物。

[2] ポリオレフィン共重合体(B)の昇温分別クロマトグラフにおける101℃以上で溶出する成分において、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定から求めた24～34PPMの三連鎖ピークの強度比が次式を満足するものである上記1のプロピレン系重合体組成物。

$$\text{EP}^* \text{E} \times \text{PE}^* \text{E} / (\text{PP}^* \text{E} \times \text{PE}^* \text{P}) > 0.01$$

但し、 $\text{EP}^* \text{E}$ 、 $\text{PE}^* \text{E}$ 、 $\text{PP}^* \text{E}$ および $\text{PE}^* \text{P}$ は、エチレン

(E) およびプロピレン (P) の各組合せの三連鎖ピークの強度を示す。＊は観測炭素を含むモノマーを示す。

〔 3 〕 ポリオレフィン共重合体 (B) がエチレン系共重合体セグメントとプロピレン重合体セグメントが化学結合している共重合体を含むものである上記 1 または 2 のプロピレン系重合体組成物。

〔 4 〕 ポリオレフィン共重合体 (B) のエチレン系共重合体セグメントの分子量が GPC のピークトップで 7 0 0 0 を超えるものである上記 3 のプロピレン系重合体組成物。

〔 5 〕 ポリオレフィン共重合体 (B) のエチレン系共重合体セグメントがエチレンと炭素数 3 ～ 2 0 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である上記 3 または 4 のプロピレン系重合体組成物。

〔 6 〕 ポリオレフィン共重合体 (B) のエチレン系共重合体セグメント中のエチレン連鎖に由来する単位の割合が 5 0 モル％を超え 9 0 モル％未満である上記 3 ～ 5 の何れかのプロピレン系重合体組成物。

〔 7 〕 ポリオレフィン共重合体 (B) の融点が 1 3 0 ℃ を超える温度である上記 3 ～ 6 の何れかのプロピレン系重合体組成物。

〔 8 〕 上記 1 ～ 7 の何れかのプロピレン系重合体組成物を用いた成形体。

〔 9 〕 プロピレン重合体セグメントとエチレン系共重合体セグメントが化学結合しており、(a) 昇温分別クロマトグラフにおいて 1 0 1 ℃ 以上で溶出する成分に  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定からエチレン連鎖に由来するピークが検出され、(b) デカリン中、1 3 5 ℃ で測定した極限粘度が 0 . 5 ～ 1 0 . 0 デシリットル / g の範囲であり、(c) エチレン系共重合体セグメントの分子量が GPC のピークトップで 7 0 0 0 を超えるものであることを特徴とするポリオレフィン共重合体。

〔 1 0 〕 エチレン系共重合体セグメントが、エチレンと炭素数 3 ～ 2 0 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である上記 9 のポリオレフィン共重合体。

〔 1 1 〕 エチレン系共重合体セグメント中のエチレン連鎖に由来する単位の割合が 5 0 モル%を超え 9 0 モル%未満である上記 9 又は 1 0 のポリオレフィン共重合体。

〔 1 2 〕 融点が 1 3 0 ℃を超える温度である上記 9 ～ 1 1 のいずれかのポリオレフィン共重合体。

#### 発明を実施するための最良の形態

先ず本発明のプロピレン系重合体組成物は、(A) プロピレンブロック共重合体、又はプロピレン重合体とゴム成分の組成物と、(B) 特定の物性等を有するポリオレフィン共重合体からなるものである。

(A) 成分のプロピレンブロック共重合体は、主として結晶性プロピレン単独重合体又は結晶性プロピレン共重合体と、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体成分とからなり、通常結晶性プロピレン単独重合体又は結晶性プロピレン共重合体が 6 0 ～ 9 7 重量%、好ましくは 7 0 ～ 9 3 重量%で、非晶性であるランダム共重合体成分が 4 0 ～ 3 重量%、好ましくは 3 0 ～ 7 重量%である。結晶性プロピレン共重合体としては 2 重量%以下のエチレンなどを含んでも良い。また通常ランダム共重合体成分におけるプロピレンは 8 0 ～ 2 0 重量%、好ましくは 7 0 ～ 4 5 重量%、他のオレフィン成分例えばエチレンは 2 0 ～ 8 0 重量%、好ましくは 3 0 ～ 5 5 %である。また、少量のポリエン成分を含んでも良い。

このプロピレンブロック共重合体は、多段重合によって製造することができる。多段重合における重合順序、及び重合段数は任意に選ぶことができる。例えば、最初の重合（第一段重合）では結晶性プロピレン単独重合体又は結晶性プロピレン共重合体を得られるようにプロピレンの単独重合又は共重合（2 重量%以下の他のオレフィンを含む）を行い、第二段以降で他の $\alpha$ -オレフィンとプロピレンとのランダム共重合や他の $\alpha$ -オレフィンとプロピレンとポリエンとのラン

ダム共重合を行うという方法を採用することができる。ここで、他の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1などの直鎖状 $\alpha$ -オレフィン、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1などの分岐状 $\alpha$ -オレフィンが挙げられ、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、特にエチレンが好適である。ポリエンとしては、例えばジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエンなどが挙げられ、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、(A)成分としてプロピレン重合体にゴム成分をブレンドした組成物も用いられる。このゴム成分としては、例えば天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、エチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム、アクリルニトリル-ブタジエン共重合ゴム、クロロプレングム、ブチルゴム、ウレタンゴム、シリコングム、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、エチレン系共重合ゴム、特にメタロセン触媒を用いて合成されるエチレン-ブテン共重合ゴム、エチレン-オクテン共重合ゴムなどが挙げられる。

本発明のプロピレン系重合体組成物で改質材としてブレンドされる(B)成分のポリオレフィン共重合体は、先ず昇温分別クロマトグラフ(TREF)において101℃以上で溶出する成分に同位体炭素による核磁気共鳴スペクトル( $^{13}\text{C}$ -NMR)測定からエチレン連鎖に由来するピークが検出されるものである。

また、(B)成分のポリオレフィン共重合体は、デカリン中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~10.0 dl/gの範囲、好ましくは0.6~7.0 dl/gの範囲にあるものである。この極限粘度 $[\eta]$ が0.5 dl/g未満では、このようなポリオレフィン共重合体(B)を、プロピレン系ブロック共重合体、又はプロピレン重合



体とゴム成分からなる組成物（A）に添加したときには、界面強度の向上効果が不十分なため、衝撃強度の向上効果が不十分となる。また  $10.0 \text{ dl/g}$  を超えると、熔融粘度が高く、成形加工性が低下する可能性がある。

更に、（B）成分のポリオレフィン共重合体は、昇温分別クロマトグラフにおける  $101^\circ\text{C}$  以上で溶出する成分において、 $^{13}\text{C}$ -NMR 測定から、ブロック性の高いエチレン系共重合体ではなく、ランダム性の高いエチレン系共重合体が存在することが重要である。

すなわち、 $^{13}\text{C}$ -NMR 測定から求めた三連鎖ピークの強度比が、 $\text{EP}^*\text{E} \times \text{PE}^*\text{E} / (\text{PP}^*\text{E} \times \text{PE}^*\text{P}) > 0.01$  であることが望ましく、 $\text{EP}^*\text{E} \times \text{PE}^*\text{E} / (\text{PP}^*\text{E} \times \text{PE}^*\text{P}) > 0.05$  であることが更に望ましい。 $\text{EP}^*\text{E} \times \text{PE}^*\text{E} / (\text{PP}^*\text{E} \times \text{PE}^*\text{P}) \leq 0.01$  では、エチレン系共重合体中のエチレン残基のブロック性が高くなり、プロピレン系重合体組成物の物性が低下する場合がある。

この  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定は角五らにより [Macromolecules, 15, 1150 (1982)] で提案されたピークの帰属に従って行われ、 $24 \sim 34 \text{ ppm}$  の三連鎖 ( $\text{PP}^*\text{P}$ 、 $\text{PP}^*\text{E}$ 、 $\text{EP}^*\text{P}$ 、 $\text{EP}^*\text{E}$ 、 $\text{EE}^*\text{E}$ 、 $\text{EE}^*\text{P}$ 、 $\text{PE}^*\text{E}$ 、 $\text{PE}^*\text{P}$ ) のピーク強度比から上式の数値が算出される。

（B）成分のポリオレフィン共重合体は、融点が  $130^\circ\text{C}$  を超える温度であることが好ましい。この融点の測定方法としては、実施例に記載の方法を採用することができる。この融点が  $130^\circ\text{C}$  以下ではポリオレフィン共重合体の結晶構造の完全性が低く、プロピレン系ブロック共重合体、又はプロピレン重合体とゴム成分の組成物にブレンドした場合に、ポリプロピレンマトリックスとゴム成分とを結び付ける効果が弱くなる。このため、プロピレン系重合体組成物の衝撃強度向上効果が不十分となる可能性がある。また、プロピレン系重合体組成

物の剛性が低下する恐れがある。この融点は、ポリオレフィン共重合体の立体規則性やモノマー含有量によって決定される。このため、触媒の種類、各触媒成分の使用割合や使用量、モノマー仕込み比、重合温度、重合圧力などによって調節することが可能である。

また、(B)成分のポリオレフィン共重合体は、エチレン系共重合体セグメントとプロピレン重合体セグメントが化学結合している共重合体を含むものが好ましい。

(B)成分のポリオレフィン共重合体がエチレン系共重合体セグメントとプロピレン重合体セグメントからなるものであれば、参考例で後記するように、直鎖状高密度ポリエチレンの最高溶出温度が100.6℃であるから、101℃以上で溶出する成分に<sup>13</sup>C-NMR測定からエチレン連鎖に由来するピークが検出される(B)成分のポリオレフィン共重合体は、プロピレン重合体セグメントとエチレン系共重合体セグメントが化学結合したものであると見ることができる。

(B)成分のポリオレフィン共重合体は、化学結合している共重合体のエチレン系共重合体セグメントの分子量がゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)のピークトップで7000を超えるものが好ましく、更に好ましくは10000を超えるものが好ましい。

化学結合している共重合体のエチレン系共重合体セグメントの分子量がGPCのピークトップで7000未満であると、(B)成分のポリオレフィン共重合体による界面強度の向上効果が不十分となり、結果として衝撃強度の向上効果が不十分となる場合がある。

なお、GPCのピークトップでのエチレン系共重合体セグメントの分子量の上限値は通常100万である。GPCのピークトップの分子量が100万を超えると、プロピレン重合体セグメントとの反応が困難となり、化学結合を生じる効果が著しく低下する。また、このようなプロピレン系重合体組成物は、低温での衝撃強度の向上効果が不十分となる可能性がある。

エチレン系共重合体セグメントの分子量は、各触媒の使用割合や重合触媒の使用量、モノマー仕込み比、重合温度、重合圧力などの重合条件によって調節できる。水素を連鎖移動剤に用いて分子量を調節する方法が一般に用いられるが、末端ビニル基及び非共役ジエン化合物由来の炭素－炭素二重結合からなる反応点が失われるので、水素の使用は少量に止めるべきである。

更に、(B)成分のポリオレフィン共重合体は、エチレン系共重合体セグメント中のエチレン連鎖に由来する単位の割合が50モル%を超え90モル%未満であることが好ましく、更に好ましくは50モル%を超え80モル%未満である。エチレン系共重合体セグメント中のエチレン連鎖に由来する単位の割合が50モル%以下では、低温における衝撃強度の向上効果が低い。90モル%以上では、ポリオレフィン共重合体(B)がポリプロピレンマトリックスとゴム成分のドメインとの界面に存在し難くなるため、プロピレン系重合体組成物の衝撃強度の向上効果が不十分となる可能性がある。

なお、エチレン系共重合体セグメント中のエチレン連鎖に由来する単位の割合(エチレン含有量)は、後述する $^{13}\text{C}$ -NMRで測定される。

エチレン系共重合体セグメントは、以下に示す(1)、(2)の何れかの方法を用いて製造することができる。

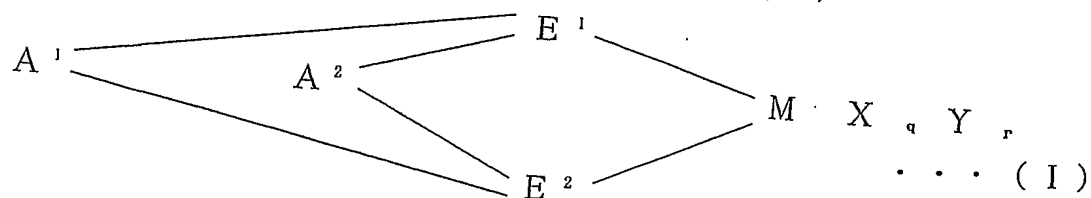
(1) 炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィン、スチレンおよびスチレン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種とエチレンの共重合を、末端ビニル基を効率良く生成する触媒の存在下で行う。

(2) 炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィン、スチレンおよびスチレン誘導体の中から選ばれた少なくとも一種とエチレンと非共役ジエンとの共重合を特定の触媒の存在下で行う。

エチレンの含量は、モノマー仕込み比、重合温度、重合時間などの重合条件によって制御することができる。

(1) の末端ビニル基を効率良く生成する触媒としては、(A) 特定の遷移金属化合物、(B) (B-1) アルミニウムオキシ化合物、(B-2) 上記の遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物並びに (B-3) 粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物の中から選ばれた少なくとも一種を含有するもの、からなる触媒が好適に用いられるが、これに限定されるものではない。

(1) の末端ビニル基を効率良く生成する触媒の (A) 成分として用いられる遷移金属化合物としては、一般式 (I)



で表される構造を有する二重架橋型の遷移金属化合物が好適である。

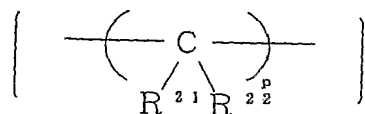
前記一般式 (I) において、M は周期律表第 3 ~ 10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性等の点からチタン、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、バナジウム及びランタノイド系金属が好ましく、特にチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。E<sup>1</sup> および E<sup>2</sup> はそれぞれ σ 結合性または π 結合性の配位子を示し、A<sup>1</sup> 及び A<sup>2</sup> を介して架橋構造を形成しており、またそれらは互いに同一でも異なってもよい。該 E<sup>1</sup> の具体例としては、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基 (—N<)、ホスフィド基 (—P<)、炭化水素基 [ >C R—, >C < ], 珪素含有基 [ >Si R—, >Si < ]

(但し、Rは水素または炭素数1～20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である)等が挙げられ、E<sup>2</sup>の具体例としては、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基(—N<, —NR—), ホスフィド基(—P<, —PR—), 酸素(—O—), 硫黄(—S—), セレン(—Se—), 炭化水素基[—C(R)<sub>2</sub>—, >CR—, >C<], 珪素含有基[—SiR—, —Si(R)<sub>2</sub>—, >Si<] (ただし、Rは水素または炭素数1～20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である)などが挙げられる。

また、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX, E<sup>1</sup>, E<sup>2</sup>又はYと架橋していてもよい。該Xの具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のアシル基などが挙げられる。一方、Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY, E<sup>1</sup>, E<sup>2</sup>又はXと架橋していてもよい。該Yのルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。

次に、A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>はそれぞれ架橋基を示し、それらは互いに同一でも、異なってもよいが、そのうちの少なくとも一つが炭素による架橋のみから構成されているものであるのが好ましい。なおここにおいて、少なくとも一つが炭素による架橋のみから構成されるとは、

式



( $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、それぞれ水素原子，ハロゲン原子，炭素数1～20の炭化水素基，炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基，珪素含有基又はヘテロ原子含有基であり、それらは同じでも異なってもよいし、たがいに結合して環構造を形成していてもよく、 $p$ は1～4の整数を示す。)で表されるものであることを意味する。

このような架橋基の具体例としては、例えば、メチレン，エチレン，エチリデン，イソプロピリデン，シクロヘキシリデン，1，2-シクロヘキシレン，ビニリデン( $CH_2=C=$ )などが挙げられる。

$A^1$ 、 $A^2$ のその他の具体的な構造としては、 $R'_2Si$ ， $R'_2Ge$ ， $R'_2Sn$ ， $R'Al$ ， $R'P$ ， $R'P(=O)$ ， $R'N$ ，酸素( $-O-$ )，硫黄( $-S-$ )，セレン( $-Se-$ )〔ただし、 $R'$ は水素原子，ハロゲン原子，炭素数1～20の炭化水素基，炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基，珪素含有基又はヘテロ原子含有基であり、 $R'$ が2つのときは互いに同じでも異なってもよいし、互いに結合して環構造を形成していてもよい。〕等が挙げられる。

このような架橋基の具体例としては、ジメチルシリレン，テトラメチルジシリレン，ジメチルゲルミレン，ジメチルスタニレン，メチルボリリデン( $CH_3-B<$ )，メチルアルミリデン( $CH_3-Al<$ )，フェニルホスフィリデン( $Ph-P<$ )，フェニルホスフォリデン( $Ph-P(=O)<$ )，メチルイミド，酸素( $-O-$ )，硫黄( $-S-$ )，セレン( $-Se-$ )などがある。さらに、 $A^1$ 、 $A^2$ として、ビニレン( $-CH=CH-$ )， $o$ -キシリレン(フェニル-1，2-ジメチレン)；1，2-フェニレンなども挙げることができる。 $q$ は1～5の整数で〔(Mの原子価)-2〕を示し、 $r$ は0～3の整数である。

前記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1，1'-ジメチルシリレン)(2，2'-イソプロピリデン)-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド，(1，1'-

ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジベンジル, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリメチルシリル), (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリメチルシリルメチル), (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメトキシド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホネート), (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -メチレン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -メチレン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -シクロヘキシリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -イソプロピリデン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル)

ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジメチル, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジベンジル, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムビス (トリメチルシリル), (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムビス (トリメチルシリルメチル), (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジメトキシド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホネート), (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - エチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - (4 - メチルシクロペンタジエニル) (4' - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - ジメチルシリレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - (3, 4, 5 - トリメチルシクロペンタジエニル) (3', 4', 5' - トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコ



ニウムジクロリド，（１，１′－ジメチルシリレン）（２，２′－イソプロピリデン）－（４－ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）（４′－ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１′－ジメチルシリレン）（２，２′－イソプロピリデン）（４－tert－ブチルシクロペンタジエニル）（４′－tert－ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド，（１，２′－ジメチルシリレン）（２，１′－イソプロピリデン）－（３－メチルインデニル）（３′－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１′－ジメチルシリレン）（２，２′－イソプロピリデン）－（３－メチルインデニル）（３′－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１′－イソプロピリデン）（２，２′－ジメチルシリレン）－（３－メチルインデニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１′－ジメチルシリレン）（２，２′－イソプロピリデン）－（４，７－ジメチルインデニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１′－ジメチルシリレン）（２，２′－イソプロピリデン）－（４，５－ベンゾインデニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１′－ジメチルシリレン）（２，２′－イソプロピリデン）－（４，７－ジメチルインデニル）（４′，７′－ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１′－ジメチルシリレン）（２，２′－イソプロピリデン）－（４，５－ベンゾインデニル）（４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１′－ジメチルシリレン）（２，２′－イソプロピリデン）－（３－メチルインデニル）（３′－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１′－ジメチルシリレン）（２，２′－イソプロピリデン）－（３－エチルインデニル）（３′－エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１′－ジメチルシリレン）（２，２′－イソプロピリデン）－（３－ｎ－ブチルインデニル）（３′－ｎ－ブチルインデニル）ジルコニウムジクロリド，（１，１′－ジメチ

ルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) - (3 -tert-ブチルインデニル) (3' -tert-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) - (3 -トリメチルシリルインデニル) (3' -トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) - (3 -ベンジルインデニル) (3' -ベンジルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -エチレン) - (インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) - (インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (3, 3' -イソプロピリデン) (4, 4' -イソプロピリデン) - (1 -ホスファシクロペンタジエニル) (1' -ホスファシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (3, 1' -イソプロピリデン) (4, 2' -イソプロピリデン) - (1 -ホスファシクロペンタジエニル) (4' -シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど、及びこれらの化合物におけるジルコニウムを、チタニウム又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。もちろん、これらに限定されるものではない。また、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。

また、(1) の触媒の (A) 成分として



で示される化合物やその誘導体が好適である。

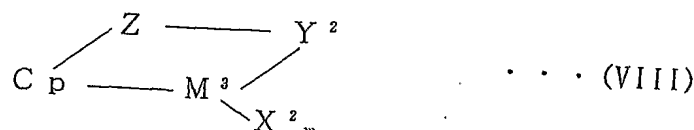
上記一般式 (II) において、 $\text{M}^1$  はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロム、ランタノイド系列などの遷移金属を示し、 $\text{Cp}$  はシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基など

の環状不飽和炭化水素基を示す。なお、シクロペンタジエニル基類の炭素の一部が窒素、リンなどのヘテロ原子で置換したものであってもよい。 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に $\sigma$ 結合性の配位子、キレート性の配位子、ルイス塩基などの配位子を示し、 $\sigma$ 結合性の配位子としては、具体的には水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、アシル基、置換アシル基、ケイ素原子を含む置換基などを例示できる、また、キレート性の配位子としては、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基などを例示できる。 $a$ 、 $b$ はそれぞれ独立に0～4の整数を示す。上記Cpが置換基を有する場合には、該置換基は炭素数1～20のアルキル基が好ましい。また、2つのCpは同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。 $M^1$ としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウムが好適である。

上記一般式(II)で表される化合物としては、例えばビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)モノクロロモノヒドリドジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)クロロメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロ

ペンタジエニル) ヒドリドメチルジルコニウム, (シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウムなど、さらにはこれらにおいて、ジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

さらに、(1)の触媒の(A)成分として一般式(VIII)で表される化合物も包含する。



該一般式(VIII)の化合物において、 $\text{C}_p$ は前記一般式(II)の場合と同様である。 $\text{M}^3$ はチタン、ジルコニウム又はハフニウム原子を示し、 $\text{X}^2$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基又は炭素数1~20のアルコキシ基を示す。 $\text{Z}$ は $\text{SiR}^9_2$ ,  $\text{CR}^9_2$ ,  $\text{SiR}^9_2\text{SiR}^9_2$ ,  $\text{CR}^9_2\text{CR}^9_2$ ,  $\text{CR}^9_2\text{CR}^9_2\text{CR}^9_2$ ,  $\text{CR}^9=\text{CR}^9$ ,  $\text{CR}^9_2\text{SiR}^9_2$ 又は $\text{GeR}^9_2$ を示し、 $\text{Y}^2$ は $-\text{N}(\text{R}^{10})-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ 又は $-\text{P}(\text{R}^{10})-$ を示す。上記 $\text{R}^9$ は水素原子又は20個までの非水素原子をもつアルキル, アリール, シリル, ハロゲン化アルキル, ハロゲン化アリール基及びそれらの組合せから選ばれた基であり、 $\text{R}^{10}$ は炭素数1~10のアルキル若しくは炭素数6~10のアリール基であるか、又は1個若しくはそれ以上の $\text{R}^9$ と30個までの非水素原子の縮合環系を形成してもよい。 $w$ は1又は2を示す。

上記一般式(VIII)で表される化合物の具体例としては、(第3級ブチルアミド) (テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド; (第3級ブチルアミド) (テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルチタンジクロリド; (メチルアミド) (テトラメチルー $\eta^5$ -シ

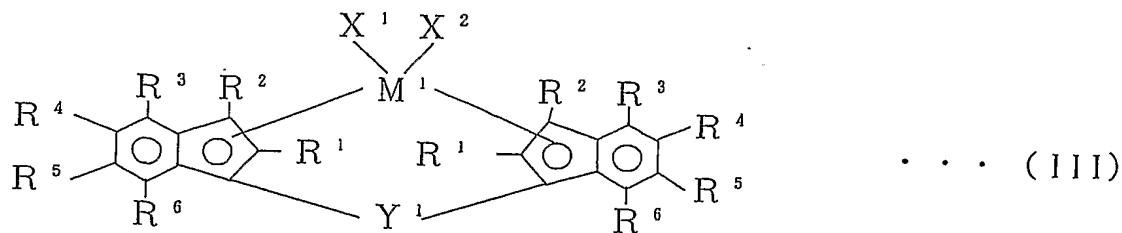
クロペンタジエニル) - 1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド; (メチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) - 1, 2-エタンジイルチタンジクロリド; (エチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) - メチレンチタンジクロリド; (第3級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド; (第3級ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジル; (ベンジルアミド) ジメチル- (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド; (フェニルホスフィド) ジメチル (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジルなどが挙げられる。

また、(2) の特定触媒は、(A) シクロペンタジエニル基を有する周期律表第4族の遷移金属化合物の中から選ばれた一種と、(B) (B-1) アルミニウムオキシ化合物、(B-2) (A) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物並びに (B-3) 粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物の中から選ばれた少なくとも一種を含有するものが好適に用いられる。

上記 (A) 成分のシクロペンタジエニル基を有する周期律表第4族の遷移金属化合物としては、例えば下記の (A-1) 成分、(A-2) 成分及び (A-3) 成分から選ばれた一種を挙げることができる。

(A-1) 成分:

(A-1) 成分は、一般式 (III)



[式中、 $R^1 \sim R^6$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭

炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又は炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、 $R^3$  と  $R^4$  ,  $R^4$  と  $R^5$  及び  $R^5$  と  $R^6$  のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成してもよく、 $X^1$  及び  $X^2$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を示し、 $Y^1$  は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^{18}-$ 、 $-PR^{18}-$ 、 $-P(O)R^{18}-$ 、 $-BR^{18}-$ 又は $-AlR^{18}-$ を示し、 $R^{18}$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示す。 $M^1$  はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。] で表される遷移金属化合物である。

一般式 (III) において、 $R^3$  と  $R^4$  ,  $R^4$  と  $R^5$  及び  $R^5$  と  $R^6$  のうちの少なくとも一組が環を形成した遷移金属化合物は、BASf型錯体として知られている化合物である。

前記一般式 (III) において、 $R^1 \sim R^6$  のうちのハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-デシル基などのアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられ、また炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基の水素原子の 1 個以上が適当なハロゲン原子で置換された基が挙げられる。この  $R^1 \sim R^6$  は、たがいに同一であっても異なってもよく、また、隣接する基、すなわち  $R^3$  と  $R^4$  ,  $R^4$  と  $R^5$  及び  $R^5$  と  $R^6$  のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成していることが必要である。このような環を形成したインデニル基としては、例えば 4, 5-ベンゾインデニ

ル基、 $\alpha$ -アセナフトインデニル基及びその炭素数1～10のアルキル置換体などを挙げることができる。

また、 $X^1$  及び  $X^2$  のうちハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、炭素数1～20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられる。 $X^1$  及び  $X^2$  はたがい同一であっても異なってもよい。一方、 $Y^1$  は二つの配位子を結合する二価の基であって、そのうちの炭素数1～20の二価の炭化水素基としては、例えばメチレン基；ジメチルメチレン基；1，2-エチレン基；ジメチル-1，2-エチレン基；1，4-テトラメチレン基；1，2-シクロプロピレン基などのアルキレン基、ジフェニルメチレン基などのアリールアルキレン基などが挙げられ、炭素1～20の二価のハロゲン含有炭化水素基としては、例えばクロロエチレン基、クロロメチレン基等が挙げられる。また、二価の珪素含有基としては、例えばメチルシリレン基，ジメチルシリレン基，ジエチルシリレン基，ジフェニルシリレン基，メチルフェニルシリレン基などが挙げられる。さらに、ゲルマニウム含有基，スズ含有基としては、上記珪素含有基において、珪素をゲルマニウム，スズに変換した基を挙げることができる。なお、 $Y^1$  で結合されている二つの配位子は通常同一であるが、場合により異なってもよい。

この(A-1)成分の一般式(III)で表される遷移金属化合物としては、例えば、特開平6-184179号公報，特開平6-345809号公報などに記載されている化合物を挙げることができる。具体例としては、*rac*-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4，5-ベンゾインデニル)-ジルコニウムジクロリド，*rac*-フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4，5-

ベンゾインデニル)ージルコニウムジクロリド, *rac*ーエタンジイルービスー1ー(2ーメチルー4, 5ーベンゾインデニル)ージルコニウムジクロリド, *rac*ーブタンジイルービスー1ー(2ーメチルー4, 5ーベンゾインデニル)ージルコニウムジクロリド, *rac*ージメチルシランジイルービスー1ー(4, 5ーベンゾインデニル)ージルコニウムジクロリド, *rac*ージメチルシランジイルービスー1ー(2ーメチルー $\alpha$ ーメチルー $\alpha$ ーアセナフトインデニル)ージルコニウムジクロリド, *rac*ーフェニルメチルシランジイルービスー1ー(2ーメチルー $\alpha$ ーアセナフトインデニル)ージルコニウムジクロリドなどのベンゾインデニル型又はアセナフトインデニル型化合物、及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものなどを挙げることができる。

更に、(A-1)成分は、前記一般式(III)において、 $R^3$ と $R^4$ ,  $R^4$ と $R^5$ 及び $R^5$ と $R^6$ のいずれの組も環を形成していないインデニル骨格を有する遷移金属化合物又はそれに対応する4, 5, 6, 7ーテトラヒドロインデニル骨格を有する遷移金属化合物である。

この遷移金属化合物は、ヘキスト型錯体として知られている化合物である。

この(A-1)成分の遷移金属化合物としては、例えば、特開平4ー268308号公報, 同5ー306304号公報, 同6ー10057.9号公報, 同6ー157661号公報, 同7ー149815号公報, 同7ー188318号公報, 同7ー258321号公報などに記載されている化合物を挙げることができる。

具体例としては、ジメチルシランジイルービスー1ー(2ーメチルー4ーフェニルインデニル)ージルコニウムジクロリド, ジメチルシランジイルービスー1ー〔2ーメチルー4ー(1ーナフチル)インデニル〕ージルコニウムジクロリド, ジメチルシランジイルービスー1ー(2ーエチルー4ーフェニルインデニル)ージルコニウムジクロリ



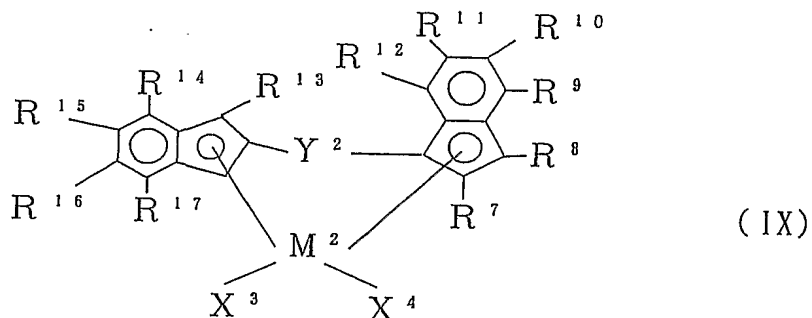
ド、ジメチルシランジイルービスー1ー〔2ーエチルー4ー（1ーナフチル）インデニル〕ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイルービスー1ー（2ーメチルー4ーフェニルインデニル）ージルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイルービスー1ー〔2ーメチルー4ー（1ーナフチル）インデニル〕ージルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイルービスー1ー（2ーエチルー4ーフェニルインデニル）ージルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイルービスー1ー〔2ーエチルー4ー（1ーナフチル）インデニル〕ージルコニウムジクロリドなどのアリール置換体、*rac*ージメチルシリレンービスー1ー（2ーメチルー4ーエチルインデニル）ージルコニウムジクロリド、*rac*ージメチルシリレンービスー1ー（2ーメチルー4ーイソプロピルインデニル）ージルコニウムジクロリド、*rac*ージメチルシリレンービスー1ー（2ーメチルー4ー第三ブチルインデニル）ージルコニウムジクロリド、*rac*ーフェニルメチルシリレンービスー1ー（2ーメチルー4ーイソプロピルインデニル）ージルコニウムジクロリド、*rac*ージメチルシリレンービスー1ー（2ーエチルー4ーメチルインデニル）ージルコニウムジクロリド、*rac*ージメチルシリレンービスー1ー（2，4ージメチルインデニル）ージルコニウムジクロリド、*rac*ージメチルシリレンービスー1ー（2ーメチルー4ーエチルインデニル）ージルコニウムジメチルなどの2，4ー位置換体、*rac*ージメチルシリレンービスー1ー（4，7ージメチルインデニル）ージルコニウムジクロリド、*rac*ー1，2ーエタンジイルービスー1ー（2ーメチルー4，7ージメチルインデニル）ージルコニウムジクロリド、*rac*ージメチルシリレンービスー1ー（3，4，7ートリメチルインデニル）ージルコニウムジクロリド、*rac*ー1，2ーエタンジイルービスー1ー（4，7ージメチルインデニル）ージルコニウムジクロリド、*rac*ー1，2ーブタンジイルービスー1ー（4，7ージメチルインデニル）

ージルコニウムジクロリドなどの4, 7-位, 2, 4, 7-位又は3, 4, 7-位置換体, ジメチルシランジイルービスー1- (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) ージルコニウムジクロリド, フェニルメチルシランジイルービスー1- (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) ージルコニウムジクロリド, *rac*-ジメチルシランジイルービスー1- (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) ージルコニウムジクロリド, *rac*-1, 2-エタンジイルービスー1- (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) ージルコニウムジクロリド, *rac*-ジフェニルシランジイルービスー1- (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) ージルコニウムジクロリド, *rac*-フェニルメチルシランジイルービスー1- (2-メチル-4, 6-ジイソプロピルインデニル) ージルコニウムジクロリド, *rac*-ジメチルシランジイルービスー1- (2, 4, 6-トリメチルインデニル) ージルコニウムジクロリドなどの2, 4, 6-位置換体, *rac*-ジメチルシランジイルービスー1- (2, 5, 6-トリメチルインデニル) ージルコニウムジクロリドなどの2, 5, 6-位置換体, *rac*-ジメチルシリレンービスー (2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) ージルコニウムジクロリド, *rac*-エチレンービスー (2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) ージルコニウムジクロリド, *rac*-ジメチルシリレンービスー (2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) ージルコニウムジメチル, *rac*-エチレンービス (2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) ージルコニウムジメチル, *rac*-エチレンービスー (4, 7-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) ージルコニウムジクロリドなどの4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル化合物など、及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものなどを挙げることができ

る。

(A-2) 成分：

(A-2) 成分は一般式 (IX)



〔式中、 $R^7 \sim R^{13}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $X^3$  及び  $X^4$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基又はリン含有基を示し、 $R^7$  と  $R^8$  はたがいに結合して環を形成してもよい。 $R^{14}$ ,  $R^{17}$  は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。 $Y^2$  は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^{18}-$ 、 $-PR^{18}-$ 、 $-P(O)R^{18}-$ 、 $-BR^{18}-$  又は  $-AlR^{18}-$  を示し、 $R^{18}$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示す。 $M^2$  はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。〕

で表される遷移金属化合物である。

この遷移金属化合物は、単架橋型錯体である。

前記一般式 (IX) において、 $R^7 \sim R^{13}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $X^3$  および

$X^4$  のうちのハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-デシル基などのアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられ、また炭素数 1 ~ 20 のハロゲン含有炭化水素基としては、トリフルオロメチルなどの上記炭化水素基の水素原子の 1 個以上が適当なハロゲン原子で置換された基が挙げられる。珪素含有基としては、トリメチルシリル基、ジメチル (*tert*-ブチル) シリル基などが挙げられ、酸素含有基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられ、イオウ含有基としては、チオール基、スルホン酸基などが挙げられ、窒素含有基としては、ジメチルアミノ基などが挙げられ、リン含有基としては、メチルホスフィン基、フェニルホスフィン基などが挙げられる。また、 $R^7$  と  $R^8$  はたがいに結合してフルオレンなどの環を形成してもよい。 $R^{14}$ 、 $R^{17}$  の具体例としては、上記  $R^7 \sim R^{13}$  等において挙げたものから水素原子を除く基が挙げられる。 $R^7$ 、 $R^8$  としては、水素原子及び炭素数 6 以下のアルキル基が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。また、 $R^9$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$  及び  $R^{17}$  としては、炭素数 6 以下のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基がより好ましく、イソプロピル基がさらに好ましい。 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$  及び  $R^{16}$  としては水素原子が好ましい。 $X^3$ 、 $X^4$  としては、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。

$Y^2$  の具体例としては、メチレン、エチレン、エチリデン、イソプロピリデン、シクロヘキシリデン、1, 2-シクロヘキシレン、ジメチルシリレン、テトラメチルジシリレン、ジメチルゲルミレン、メチ

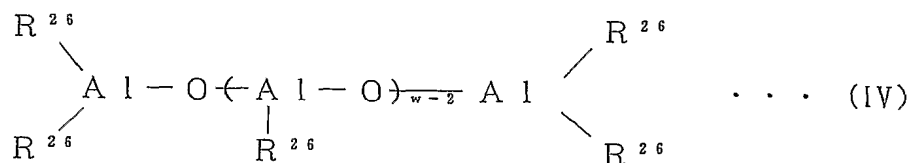
ルボリリデン ( $\text{CH}_3 - \text{B} =$ )、メチルアルミリデン ( $\text{CH}_3 - \text{Al} =$ )、フェニルホスフィリデン ( $\text{Ph} - \text{P} =$ )、フェニルホスホリデン ( $\text{Ph} - \text{P} = \text{O}$ )、1, 2-フェニレン、ビニレン ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ )、ビニリデン ( $\text{CH}_2 = \text{C} =$ )、メチルイミド、酸素 ( $-\text{O}-$ )、硫黄 ( $-\text{S}-$ ) などがあり、中でも、メチレン、エチレン、エチリデン、イソプロピリデンが、合成の容易さ、収率の点で好ましい。

$\text{M}^2$  はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示すが、特にハフニウムが好適である。

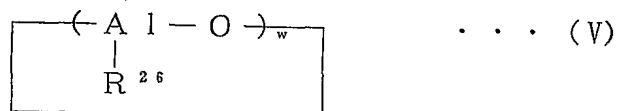
前記一般式 (IX) で表される遷移金属化合物の具体例としては、1, 2-エタンジイル (1- (4, 7-ジイソプロピルインデニル)) (2- (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリド、1, 2-エタンジイル (9-フルオレニル) (2- (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリド、イソプロピリデン (1- (4, 7-ジイソプロピルインデニル)) (2- (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリド、1, 2-エタンジイル (1- (4, 7-ジメチルインデニル)) (2- (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリド、1, 2-エタンジイル (9-フルオレニル) (2- (4, 7-ジメチルインデニル)) ハフニウムジクロリド、イソプロピリデン (1- (4, 7-ジメチルインデニル)) (2- (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリドなど、及びこれらの化合物におけるハフニウムをジルコニウム又はチタンに置換したものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

(A-3) 成分は前述の末端ビニル基を効率良く生成する触媒の (A) 成分における架橋基を2個有する遷移金属化合物と同様である。

(B-1) 成分のアルミニウムオキシ化合物としては、一般式 (IV)



(式中、 $R^{26}$ は炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、 $w$ は平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。なお、各 $R^{26}$ は同じでも異なってもよい。)で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式(V)



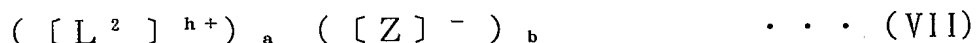
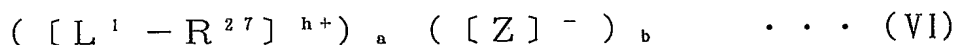
(式中、 $R^{26}$ 及び $w$ は前記一般式(IV)のものと同じである。)で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

これらのアルミニウムオキシ化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、(B-2)成分としては、前記遷移金属化合物と反応してカ

チオンに変換しうるイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、特に効率的に重合活性点を形成できるなどの点から、次の一般式 (VI), (VII)



(但し  $L^2$  は  $M^5$ ,  $R^{28}R^{29}M^6$ ,  $R^{30}$ , C 又は  $R^{31}M^6$  である。)

〔(VI), (VII) 式中、 $L^1$  はルイス塩基、 $[Z]^-$  は、非配位性アニオン  $[Z^1]^-$  又は  $[Z^2]^-$ 、ここで  $[Z^1]^-$  は複数の基が元素に結合したアニオン、すなわち  $[M^4 G^1 G^2 \cdots G^f]$  (ここで、 $M^4$  は周期律表第 5 ~ 15 族元素、好ましくは周期律表第 13 ~ 15 族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 40 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、炭素数 7 ~ 40 のアルキルアリール基、炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン置換炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数 2 ~ 20 のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$  のうち 2 つ以上が環を形成していてもよい。 $f$  は  $[(\text{中心金属 } M^4 \text{ の原子価}) + 1]$  の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$  は、酸解離定数の逆数の対数 ( $pK_a$ ) が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 $R^{27}$  は水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 $R^{28}$  及び  $R^{29}$  はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 $R^{30}$  は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 $R^{31}$  はテトラフェニルポルフィリン、

フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。 $h$ は $[L^1 - R^{27}]$ ,  $[L^2]$ のイオン価数で1～3の整数、 $a$ は1以上の整数、 $b = (h \times a)$ である。 $M^5$ は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、 $M^6$ は、周期律表第7～12族元素を示す。]

で表されるものを好適に使用することができる。

ここで、 $L^1$ の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 $N$ -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 $N$ ,  $N$ -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー $n$ -ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、 $p$ -ブロモ- $N$ ,  $N$ -ジメチルアニリン、 $p$ -ニトロ- $N$ ,  $N$ -ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げるることができる。

$R^{27}$ の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができ、 $R^{28}$ ,  $R^{29}$ の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げるができる。 $R^{30}$ の具体例としては、フェニル基、 $p$ -トリル基、 $p$ -メトキシフェニル基などを挙げることができ、 $R^{31}$ の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げるができる。また、 $M^5$ の具体例としては、 $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Ag$ ,  $Cu$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $I_3$ などを挙げることができ、 $M^6$ の具体例としては、 $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Zn$ などを挙げることができる。

また、 $[Z^1]^-$ 、すなわち $[M^4 - G^1 - G^2 \cdots G^f]$ において、 $M^4$ の具体例としては $B$ ,  $Al$ ,  $Si$ ,  $P$ ,  $As$ ,  $Sb$ など、好ま



しくはB及びA1が挙げられる。また、 $G^1$ ， $G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基，ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基，エトキシ基，*n*-ブトキシ基，フェノキシ基等、炭化水素基としてメチル基，エチル基，*n*-プロピル基，イソプロピル基，*n*-ブチル基，イソブチル基，*n*-オクチル基，*n*-エイコシル基，フェニル基，*p*-トリル基，ベンジル基，4-*t*-ブチルフェニル基，3，5-ジメチルフェニル基等、ハロゲン原子としてフッ素，塩素，臭素，ヨウ素，ヘテロ原子含有炭化水素基として

-フルオロフェニル基，3，5-ジフルオロフェニル基，ペンタクロロフェニル基，3，4，5-トリフルオロフェニル基，ペンタフルオロフェニル基，3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル基，ビス（トリメチルシリル）メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基，トリメチルゲルミル基，ジフェニルアルシン基，ジシクロヘキシルアンチモン基，ジフェニル硼素等が挙げられる。

また、非配位性のアニオンすなわち $pK_a$ が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン( $CF_3SO_3^-$ )，ビス（トリフルオロメタンスルホニル）メチルアニオン，ビス（トリフルオロメタンスルホニル）ベンジルアニオン，ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド，過塩素酸アニオン( $ClO_4^-$ )，トリフルオロ酢酸アニオン( $CF_3CO_2^-$ )，ヘキサフルオロアンチモンアニオン( $SbF_6^-$ )，フルオロスルホン酸アニオン( $FSO_3^-$ )，クロロスルホン酸アニオン( $ClSO_3^-$ )，フルオロスルホン酸アニオン／5-フッ化アンチモン( $FSO_3^- / SbF_5$ )，フルオロスルホン酸アニオン／5-フッ化砒素( $FSO_3^- / AsF_5$ )，トリフルオロメタンスルホン酸／5-フッ化アンチモン( $CF_3SO_3^- / SbF_5$ )等を挙げることができる。

このような（B-2）成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸メチル（トリ-*n*-ブチル）アンモニウム，テトラフェニル硼酸ベンジル（トリ-*n*-ブチル）アンモニウム，テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム，テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム，テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム，テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム，テトラフェニル硼酸メチル（2-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラエチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（トリ-*n*-ブチル）アンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルジフェニルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルピリジニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルピリジニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（2-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（2-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（4-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタ

フルオロフェニル) 硼酸トリフェニルホスホニウム, テトラキス〔ビス(3, 5-ジトリフルオロメチル)フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム, テトラフェニル硼酸フェロセニウム, テトラフェニル硼酸銀, テトラフェニル硼酸トリチル, テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸(1, 1'-ジメチルフェロセニウム), テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸デカメチルフェロセニウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリチル, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸リチウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ナトリウム, テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン, テトラフルオロ硼酸銀, ヘキサフルオロ燐酸銀, ヘキサフルオロ砒素酸銀, 過塩素酸銀, トリフルオロ酢酸銀, トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。

この(B-2)成分である、該(A)成分の遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。

(B-3)成分として、粘土, 粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物が用いられる。粘土とは、細かい含水ケイ酸塩鉱物の集合体であって、適当量の水を混ぜてこねると可塑性を生じ、乾くと剛性を示し、高温で焼くと焼結するような物質をいう。また、粘土鉱物とは、粘土の主成分をなす含水ケイ酸塩をいう。イオン交換性層状化合物とは、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。これらは天然産のものに限らず、人工合成したものであってもよい。イオン交換性層状化合物として、例えば、六方最密パッキング型、ア

ンチモモン型、塩化カドミウム型、ヨウ化カドミウム型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物等を挙げることができる。

(B-3) 成分の具体例としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシンゲル石、パイロフィライト、タルク、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられる。(B-3) 成分としては、水銀圧入法で測定した半径 20 Å 以上の細孔容積が、0.1 ミリリットル/g 以上、特に、0.3 ~ 5 ミリリットル/g 以上のものが好ましい。また、粘土中の不純物除去又は構造及び機能の変化という点から、化学処理を施すことも好ましい。

ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の結晶構造に影響を与える処理の何れをもさす。具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。

酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造中のアルミニウム、鉄、マグネシウム等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす、また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機複合体などを形成し、表面積や層間距離等を変化させることができる。イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の嵩高いイオンと置換することによって、層間が拡大された状態の層間物質を得ることもできる。また、主触媒が存在する重合反応場を層間の中に確保することも可能である。

上記(B-3) 成分はそのまま用いてもよいし、新たに水を添加吸着させたものを用いてもよく、あるいは加熱脱水処理したものを用いてもよい。

(B-3) 成分として、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、最も好ましいものはモンモリロナイトである。

(B-3) 成分は、シラン系化合物及び／又は有機アルミニウム化合物により処理することが好ましい。この処理により、活性が向上することがある。このシラン系化合物としては、例えば、トリメチルシリルクロリド、トリエチルシリルクロリド等のトリアルキルシリルクロリド類、ジメチルシリルジクロリド、ジエチルシリルジクロリド、ジイソプロピルシリルジクロリド等のジアルキルシリルジクロリド類、メチルシリルトリクロリド、エチルシリルトリクロリド、イソプロピルシリルトリクロリド等のアルキルシリルトリクロリド類が挙げられる。

さらに、(B-3) 成分の処理に用いる有機アルミニウム化合物としては特に制限はないが、例えば、上記一般式 (IV) で表される直鎖状アルミノキサン又は上記一般式 (V) で表される環状アルミノキサンもしくは環状アルミノキサンの会合体やトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムを好ましく用いることができる。

また、本発明のプロピレン系重合体組成物で改質材としてブレンドされる (B) 成分のポリオレフィン共重合体は、化学結合している共重合体のプロピレン重合体セグメントの融点が 130℃ 以上であることが好ましく、更に好ましくは 135℃ 以上である。プロピレン重合体セグメントの融点が 130℃ 以上である共重合体を含むポリオレフィン共重合体 (B) からなるプロピレン系重合体組成物は、高い剛性を維持することができる。

このようにプロピレン重合体セグメントの融点が 130℃ 以上とするためには、プロピレン重合体の立体構造が高度に規制されていることが重要であり、これは後述のオレフィン重合触媒を用いることで達成される。

なお、ポリオレフィン共重合体の融点 ( $T_m$ ) は示差走査型熱量計を用いて測定される。

本発明において（Ｂ）成分のポリオレフィン共重合体は、化学結合している共重合体のエチレン系共重合体セグメントがエチレンと炭素数 3 ～ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であることが好ましく、更に好ましくはエチレンと炭素数 3 ～ 12 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。

炭素数 3 ～ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコセン-1などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

このようなエチレン系共重合体セグメントからなる共重合体を含むポリオレフィン共重合体（Ｂ）は、低温での衝撃強度の向上効果が大きい。

（Ｂ）成分のポリオレフィン共重合体はエチレン系共重合体セグメントとプロピレン重合体セグメントがグラフト共重合体を含むものが更に好ましい。

主鎖と側鎖が化学結合しているものがグラフト共重合体であるが、グラフト共重合体の構造としては、主鎖がプロピレン重合体、側鎖がエチレン系共重合体であるか、主鎖がエチレン系共重合体、側鎖がプロピレン重合体であるグラフト共重合体であることが好ましい。

グラフト共重合体の製造方法としては、（１）末端ビニル基のマクロモノマーを用いて共重合体する方法、（２）ジエンを用いて側鎖と主鎖を結合する方法が挙げられるが、いずれの方法を用いても良い。

（１）の場合、末端ビニル基を効率良く合成するメタセロン触媒を用いることができる。（２）の場合、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、ノルボナジエン、ジビニルベンゼンなどのジエンの一方の二重結合を共重合し、もう一方をグラフト

体合成の反応点に用いる。

(1) の末端ビニル基および (2) の反応性二重結合は、同時あるいは続いての共重合反応でモノマーと共重合される。

グラフト共重合体の製造方法として、上記 (1) と (2) を併用する方法を用いることができる。この場合、ジエンの存在下に、末端ビニル基のマクロモノマーを合成し、同時に、あるいは該合成に続けて共重合を行う。

(1) のマクロモノマーを用いて共重合する方法によりグラフト共重合体を製造する方法としては、例えばエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとを、オレフィン重合用触媒の存在下に反応させることにより得られる反応性マクロモノマーと、プロピレンとを、オレフィン重合用触媒の存在下で重合させることにより、所望のグラフト共重合体を効率よく製造することができる。

この際、オレフィン重合用触媒としては、特に制限はなく、様々なものを用いることができるが、以下に示す遷移金属化合物及びこれと反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物から構成されるメタロセン系触媒が好ましく用いられる。前記遷移金属化合物の代表的なものとしては、重合体の立体構造を規制できるような、置換基を有する二つのインデニル基が一つ又は二つの架橋基により、五員環部で架橋した配位子を有する周期律表 4 族の遷移金属化合物を挙げることができる。周期律表 4 族の遷移金属としては、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが好適である。

このインデニル骨格を有する周期律表 4 族の遷移金属化合物としては、例えば (イ) ヘキスト、BASF 型錯体、(ロ) 前記の二重架橋型錯体などを用いることができる。

前記 (イ) のヘキスト、BASF 型錯体としては、例えば *rac*-ジメチルシリレンービス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス (2-メチ

ル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, *rac*-エチレンビスインデニルジルコニウムジクロリドなど、及びこれらのジルコニウム化合物に対応するチタニウムやハフニウム化合物が挙げられる。一方、前記(ロ)の二重架橋型錯体としては、例えば(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4, 7-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリドなど及び前記の二重架橋遷移金属化合物や(A-1)、(A-2)成分、更にはこれらのジルコニウム化合物に対応するチタニウムやハフニウム化合物が挙げられる。

一方、前記遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物としては、例えばアルミニウムオキシ化合物、カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなるイオン性化合物、ルイス酸などが挙げられるが、これらの中で、アルミニウムオキシ化合物が好ましく、特にアルミノキサンが好適である。このアルミノキサンの例としては、メチルアルミノキサン, エチルアルミノキサン, *n*-プロピルアルミノキサン, イソブチルアルミノキサン, メチルーエチルアルミノキサン, メチルー*n*-プロピルアルミノキサン, メチルーイソプロピルアルミノキサン, エチルー*n*-プロピルアルミノキサン, エチルーイソプロピルアルミノキサン等及びこれらを二種以上混合したものを挙げることができる。更には、前記した(B-1)~(B-3)成分を挙げることもできる。

ジエンを用いて側鎖と主鎖を結合する方法としては、(A)前述のエチレン系共重合体セグメントの製造法の(2)によりマクロモノマーを合成した後、モノマーを十分に除去してからプロピレンを導入する方法と、(B)前述のエチレン系共重合体セグメントの製造法の(1)(2)触媒を用いてプロピレンとジエンを重合した後、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィン、スチレン及びスチレン誘



導体の中から選ばれた少なくとも一種のエチレンを共重合する方法がある。(B)の場合、担体に触媒を担持した方が好適であるが、これに限定されるものではない。

重合方法については特に制限はなく、スラリー重合法，気相重合法，塊状重合法，溶液重合法，懸濁重合法など、いずれの方法を用いてもよい。また、重合時に、例えば水素のような一般に用いられる連鎖移動剤を使用することにより、得られる重合体の分子量を調節することができる。

また、溶液重合法やスラリー重合法などにおいて重合溶媒を用いる場合、この溶媒としては、重合に不活性なものであればよく特に制限されず、例えばベンゼン，トルエン，キシレンなどの芳香族炭化水素、ペンタン，ヘキサン，ヘプタン，オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン，シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素などを挙げるることができる。さらに、重合温度は、重合方法に応じて、通常  $0 \sim 250^{\circ}\text{C}$  の範囲で適宜選定すればよく、重合圧力は、通常  $0.01 \sim 100 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、好ましくは  $0.2 \sim 60 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  の範囲で適宜選定される。また、重合時間は、通常 1 分～10 時間程度である。

本発明のプロピレン系重合体組成物は、(A)プロピレンブロック共重合体、またはプロピレン重合体とゴム成分の組成物と、(B)特定の物性などを有するポリオレフィン共重合体とを、例えばヘンシェルミキサー等で混合した後に押出機に入れて溶融混練することによって製造できる。プロピレン重合体とゴム成分とポリオレフィン共重合体を混合する際には、同時に混合してもよいし、予めゴム成分とポリオレフィン共重合体を混合したものをプロピレン重合体と混合してもよい。

(A)プロピレンブロック共重合体、またはプロピレン重合体とゴム成分の組成物と (B)ポリオレフィン共重合体の混合比は、(A)

に対して（B）を0.1～50重量％添加することが好ましい。0.1重量％未満では物性向上の効果が不十分であり、50重量％を超えるとブロックポリプロピレン本来の物性を損ねる可能性がある。

本発明のプロピレン系重合体組成物を用いた成形体は、耐衝撃性や引っ張り破断伸びが向上することから、射出成形体、特に家電製品の外装材や自動車外装材などの高い剛性を維持しながら、衝撃強度、引っ張り伸びなどの物性を要求される分野、或いはこれらの物性を有しながら成形加工性に優れ、特に大型ブロー成形や押出し発泡成形性を有する材料分野で、本発明のプロピレン系重合体組成物を用いた成形体は極めて有利に用いることができる。

すなわち本発明のプロピレン系重合体組成物は、十分な溶融張力、溶融粘弾性、溶融流動性などを有し、溶融加工性に優れるため、射出成形体や大型ブロー成形体、押出し発泡成形体などに好適に用いられる。

また、本発明のポリオレフィン共重合体は、プロピレン重合体セグメントとエチレン系共重合体セグメントが化学結合した上記の（B）成分であり、従来のポリプロピレン系共重合体と同等またはそれ以上の物性を有しながら、十分な溶融張力、溶融粘弾性、溶融流動性などを有し、溶融加工性に優れ、特にブロー成形体や押出し発泡成形体などに好適に用いることができる。

上記のように、本発明のポリオレフィン共重合体を、プロピレン系共重合体や、プロピレン重合体とゴム成分の組成物に添加した場合、剛性を維持したまま衝撃強度を向上する。

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例における物性の測定および機械物性の評価を次のように行なった。

(1) DSCの測定(対象:ポリオレフィン共重合体)

パーキン・エルマー社製示差走査型熱量計「DSC-7」を用い、試料10mgを40℃から220℃まで320℃/分で昇温し、3分間保持した。続いて0℃まで10℃/分で降温し、0℃で3分間保持した。更に、10℃/分で220℃まで昇温し、そのときの融解ピーク頂点を融点(T<sub>m</sub>)とした。

(2) 極限粘度[η]の測定(対象:ポリオレフィン共重合体)

(株)離合社製VMR-053型自動粘度計を用い、デカリン溶媒中、温度135℃において測定した。

(3) 昇温分別クロマトグラフの測定

(対象:ポリオレフィン共重合体)

140℃のオルトジクロロベンゼンに完全に溶解させた試料溶液を温度135℃に調節した昇温分別クロマトグラフ(TREF)カラムに導入し、次いで速度5℃/hrにて徐々に0℃まで降温し、試料を充填剤に吸着させた。0℃にて30分間保持した後、カラムにオルトジクロロベンゼンを流通させ、0℃のまま10分間保持して充填剤に吸着されない成分を溶出させた。その後、オルトジクロロベンゼンを流通させながら速度40℃/hrにて135℃まで昇温し、順次ポリマー成分を溶出させた。このとき、溶出ポリマーの濃度を測定することによって溶出曲線を得た。

(測定装置)

TREFカラム: GLサイエンス社製ステンレスカラム

(4.6mmφ×150mm)

フローセル: GLサイエンス社製、KBrセル、光路長1mm

送液ポンプ: センシュウ科学社製、SSC-3100

バルブオープン: GLサイエンス社製、MODEL 554

TREFオープン: GLサイエンス社製

二系列温調機: 理学工業社製、REX-C100

濃度検出器：液体クロマトグラフィー用赤外検出器、

FOXBORO社製 MIRAN 1A C V F

(測定条件)

溶媒：オルトジクロルベンゼン

試料濃度：7.5 g / リットル

注入量：500  $\mu$ リットル

流速：2.0 ミリリットル / min

カラム充填剤：クロモソルブ P (30 / 60 メッシュ)

(4) GPC 測定

(対象：マクロモノマーおよびポリオレフィン共重合体)

マクロモノマー (エチレン系共重合体セグメント) のピークトップ分子量 ( $M_p$ )、ポリオレフィン共重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) および分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) は、下記の条件で測定を行い、ポリエチレン換算の分子量とした。

(測定装置)

本体：Waters ALC / GPC 150 C

カラム：東ソー製 GMHHR-H (S)  $\times$  2 本

(測定条件)

温度：145  $^{\circ}$ C

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン

流量：1.0 ミリリットル / min

(5)  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定

(対象：TREF の 101  $^{\circ}$ C 以上の成分、マクロモノマー、ポリオレフィン共重合体)

本文に記載の方法により測定を行なった。

装置：日本電子 (株) 製 JNM-EX 400 型 NMR 装置

観測核： $^{13}\text{C}$  (100.4 MHz)

方法： $^1\text{H}$  完全デカップリング法

濃度：約 200mg/3ml ( $6.7 \times 10 \text{ kg/m}^3$ ) (10φ試験管)

溶媒：1,2,4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90:10(容量比)

混合溶媒

温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4秒

積算：1000回

#### (6) 引張弾性率

(対象：プロピレン系共重合体組成物)

プロピレン系共重合体組成物を射出成形して試験片を作り、JIS K 7113に準拠した引張試験により測定した。

試験片(2号ダンベル)厚み：1mm

クロスヘッド速度：50mm/min

ロードセル：100kg

#### (7) Izod衝撃強度(ノッチ付き)

(対象：プロピレン系共重合体組成物)

プロピレン系共重合体組成物を射出成形して試験片を作り、JIS K 7110に準拠し、試験片厚み3mm、雰囲気温度23℃で測定した。

#### 〔参考例〕

直鎖状高密度ポリエチレン(U.S.Department of Commerce National Institute of Standards and Technology, SRM1475)を用いて上記の昇温分別クロマトグラフの測定を行なった。その結果、最高溶出温度は100.6℃であった。

#### 〔実施例1〕

(マクロモノマーの合成)

攪拌装置付き 2 リットルのステンレス製耐圧オートクレーブを 80 °C に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥ヘプタン 1.0 リットル及び MAO (メチルアルミノキサン) をアルミニウム原子換算で  $5 \times 10^{-3}$  モル、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド ( $Cp^*_2HfCl_2$ ) のヘプタンスラリー  $10.0 \times 10^{-6}$  モルを加え、25 °C で、エチレン 1.2 NL/min とプロピレン 10.0 NL/min の混合ガスを全圧が 0.6 MPa G となるように流通させて 60 分間重合を実施した。

反応終了後、未反応モノマーを脱圧により除去し、さらに窒素パージにより完全に除去したのち、少量のメタノールで触媒成分を失活させた。反応混合物はヘプタンに可溶であった。

回収した反応混合物を希塩酸/メタノール/水で脱灰し、静置した後、上澄みを廃棄した。さらにメタノール洗浄を 3 回行なった後、沈殿物をエバポレーターにかけて溶媒を完全に留去した。回収したエチレン-*c o*-プロピレンマクロモノマーは 400 g であった。

得られたマクロモノマーのエチレン含有量は 60.7 モル%であり、GPC のピークトップ分子量 ( $M_p$ ) は 14,900 であった。

(プロピレンとエチレン-*c o*-プロピレンマクロモノマーとの共重合)

得られたマクロモノマー (エチレン系共重合体セグメント) を 0.4 g/ml になるようにヘプタンに溶解し、溶解液を 24 時間窒素バブリングすることによって、脱水、脱酸素処理を行なった。バブリングにより濃縮されたので、再びヘプタンを溶解液に加えて 0.4 g/ml にした。

攪拌装置付き 10 リットルのステンレス製耐圧オートクレーブを 80 °C に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温ま

で冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥ヘプタン 5.5 リットル及び T I B A (トリイソブチルアルミニウム)  $5 \times 10^{-3}$  モル、上記マクロモノマー溶液 600 ml (マクロモノマーとして 240 g) を投入して、25℃で10分間攪拌した。続いて、M A O をアルミニウム原子換算で  $30 \times 10^{-3}$  モル、r a c -ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロリド [r a c -M e<sub>2</sub> S i (2-M e -4-P h -I n d)<sub>2</sub> Z r C l<sub>2</sub>] のヘプタンスラリー  $3 \times 10^{-6}$  モルを加え、30℃でプロピレンを全圧が 0.5 M P a G となるように連続的に供給して 30 分間重合を行なった。

反応終了後、未反応プロピレンを脱圧により完全に除去したのち、少量のメタノールで触媒成分を失活させた。空気中に開放して攪拌を行うことにより、触媒を失活させた。反応混合物を濾過した後、続いて 50℃のヘプタンを 4 リットル加えて 10 分間攪拌洗浄を行い、濾過を行なった。この攪拌洗浄と濾過を 3 回実施した。風乾後、80℃で 4 時間真空乾燥を行い、ポリオレフィン共重合体 (グラフト共重合体) を 527 g 得た。

このポリオレフィン共重合体を昇温分別クロマトグラフに導入し、101℃以上で溶出した成分の <sup>13</sup>C-NMR 測定を行なったところ、エチレン連鎖に由来するピークが確認された。三連鎖の比は、 $E P^* E \times P E^* E / (P P^* E \times P E^* P) = 2.39$  であった。

(プロピレン系重合体組成物の製造および物性評価)

プロピレンブロック共重合体 (出光石油化学製 J 763HP) 2935 g と上記で得られたポリオレフィン共重合体 65 g に、添加剤としてイルガフォス 168 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製) 1000 ppm とイルガノックス 1010 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製) 1000 ppm を施して混練機により熔融混練しペレット化した。

このペレットを用いて射出成形機により射出成形体を作成し、物性の評価を実施した。

得られたポリオレフィン共重合体の物性および射出成形体の評価結果を第1表に示す。

#### 〔実施例2〕

実施例1のプロピレンとエチレン-*c o*-プロピレンマクロモノマーとの共重合工程においてマクロモノマー溶液の投入量を600mlから200ml（マクロモノマーとして80g）に変えた以外は実施例1と同様とした。ポリオレフィン共重合体（グラフト共重合体）の収量は368gであった。

得られたポリオレフィン共重合体を昇温分別クロマトグラフに導入し、101℃以上で溶出した成分の<sup>13</sup>C-NMR測定を行なったところ、エチレン連鎖に由来するピークが確認された。三連鎖の比は、 $E P^* E \times P E^* E / (P P^* E \times P E^* P) = 2.45$ であった。

得られたポリオレフィン共重合体を用いて実施例1と同様にペレット化し、射出成形機により射出成形体を作成し、物性の評価を実施した。

ポリオレフィン共重合体の物性及び射出成形体の評価結果を第1表に示す。

#### 〔比較例1〕

ポリオレフィン共重合体の代わりにランダムポリプロピレンを用いた以外は、実施例1と同様に行なった。

ランダムポリプロピレンの物性及び射出成形体の評価結果を第1表に示す。



第1表

	実施例1	実施例2	比較例1
(ポリオレフィン共重合体(B))			(ランダムPP)
エチレン含有量(モル%)	3.4	0.4	11.8
重量平均分子量(Mw)	486000	586000	61300
分子量分布(Mw/Mn)	2.29	2.27	4.12
極限粘度 $\eta$ (dl/g)	3.06	3.01	3.51
融点Tm(°C)	148.8	149.4	108.2
(プロピレン系重合体組成物)			
プロピレンブロック共重合体(A)	J763HP	J763HP	J763HP
(A)使用量(g)	2935	2935	2935
(B)使用量(g)	65	65	65
(射出成形体)			
引張弾性率(Mpa)	1430	1440	1320
Izod衝撃強度(kJ/m <sup>2</sup> )	16.2	14.8	10.8

以上の実施例において、本発明のポリオレフィン系共重合体を用いた実施例1および実施例2は、比較例1と比べて引張弾性率およびIzod衝撃強度が共に向上していることが分かる。

### 〔実施例3〕

#### (マクロモノマーの合成)

攪拌装置付き2リットルのステンレス製耐圧オートクレーブを80℃に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥ヘプタン1.0リットル及びMAO(メチルアルミノキサン)をアルミニウム原子換算で $5 \times 10^{-3}$ モル、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド( $Cp^*_2HfCl_2$ )のヘプタンスラリー $10.0 \times 10^{-6}$ モルを加え、25℃で、エチレン1.0NL/minとプロピレン10NL/minの混合ガスを全圧が0.5MPaGとなるように連続的に流通させて25℃で60分間重合を実施した。

反応終了後、未反応モノマーを脱圧により除去し、さらに窒素パージにより完全に除去したのち、少量のメタノールで触媒成分を失活させた。反応混合物はヘプタンに可溶であった。

回収した反応混合物を希塩酸／メタノール／水で脱灰し、静置した後、上澄みを廃棄した。さらにメタノール洗浄を3回行なった後、沈殿物をエバポレーターにかけて溶媒を完全に留去した。回収したエチレンプロピレンマクロモノマーは232gであった。

(プロピレンとエチレン-*c o*-プロピレンマクロモノマーとの共重合)

得られたマクロモノマーを0.4g/mlになるようにヘプタンに溶解し、溶解液を24時間窒素バブリングすることによって、脱水、脱酸素処理を行なった。バブリングにより濃縮されたので、再びヘプタンを溶解液に加えて0.4g/mlにした。

攪拌装置付き10リットルのステンレス製耐圧オートクレーブを80℃に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥ヘプタン6.0リットル及びTIBA（トリイソブチルアルミニウム） $5 \times 10^{-3}$ モル、上記マクロモノマー溶液200ml（マクロモノマーとして80g）を投入して、25℃で10分間攪拌した。続いて、MAOをアルミニウム原子換算で $15 \times 10^{-3}$ モル、*r a c*-ジメチルシリレンビス（2-メチル-4-フェニル-インデニル）ジルコニウムジクロリド〔*r a c*-Me<sub>2</sub>Si（2-Me-4-Ph-Ind）<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>〕のヘプタンスラリ- $3 \times 10^{-6}$ モルを加え、50℃でプロピレンを全圧が0.5MPa（ゲージ）となるように連続的に供給して45分間重合を行なった。

反応終了後、未反応プロピレンを脱圧により除去し、さらに窒素パージにいる完全に除去したのち、少量のメタノールで触媒成分を失活

させた。反応混合物を濾過した後、続いて50℃のヘプタンを4リットル加えて10分間攪拌洗浄を行い、濾過を行なった。この攪拌洗浄と濾過を3回実施した。風乾後、80℃で4時間真空乾燥を行い、ポリオレフィン系共重合体を354g得た。

得られたポリオレフィン系共重合体を昇温分別クロマトグラフに導入し、101℃以上で溶出した成分の $^{13}\text{C}$ -NMR測定を行なったところ、エチレン連鎖に由来するピークが確認された。三連鎖ピークの強度比は、 $\text{EP}^* \text{E} \times \text{PE}^* \text{E} / (\text{PP}^* \text{E} \times \text{PE}^* \text{P}) = 6.61$ であった。

ポリオレフィン系共重合体の物性の評価結果を第2表に示す。

#### (ブレンド物の物性評価)

プロピレンブロック共重合体（出光石油化学製J763HP）2850gと上記により得られたポリオレフィン系共重合体150gに実施例1と同様の添加剤処方を施して混練機により熔融混練しペレット化した。このペレットを用いて射出成形機により、射出成形体を作成し、物性の評価を実施した。結果を第2表に示す。

#### 〔実施例4〕

実施例3で重合温度を50℃、混合ガスをエチレン2.0NL/minとプロピレン10.0NL/minとした以外は同様にして重合を行なった。得られたマクロモノマーは389g、ポリオレフィン系共重合体は347gであった。結果を第2表に示す。

第2表

	実施例3	実施例4
(マクロモノマー)		
エチレン含有量(モル%)	72	52
ピークトップ分子量(Mp)	14900	3550
重量平均分子量(Mw)	25200	7100
(ポリオレフィン共重合体(B))		
重量平均分子量(Mw)	456000	389000
極限粘度 $\eta$ (dl/g)	2.75	2.57
融点 Tm (°C)	148.9	149.1
(プロピレン系重合体組成物)		
プロピレンブロック共重合体(A)	J763HP	J763HP
(A)使用量(g)	2850	2850
(B)使用量(g)	150	150
(射出成形体)		
引張弾性率(Mpa)	1340	1310
Izod衝撃強度(kJ/m <sup>2</sup> )	60.9	12.4

## 〔実施例5〕

## (マクロモノマーの合成)

攪拌装置付き2リットルのステンレス製耐圧オートクレーブを80℃に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥ヘプタン1.0リットル及びMAO(メチルアルミノキサン)をアルミニウム原子換算で $5 \times 10^{-3}$ モル、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド( $Cp^*_2HfCl_2$ )のヘプタンスラリー $10.0 \times 10^{-6}$ モルを加え、25℃で、エチレン $54 \times 10^{-3}$ モル/minとプロピレン $446 \times 10^{-3}$ モル/minの混合ガスを全圧が0.7MPaとなるように連続的に流通させて60分間重合を実施した。

反応終了後、未反応モノマーを脱圧により除去し、さらに窒素パージにより完全に除去したのち、少量のメタノールで触媒成分を失活させた。反応混合物はヘプタンに可溶であった。

回収した反応混合物を希塩酸／メタノール／水で脱灰し、静置した後、上澄みを廃棄した。さらにメタノール洗浄を3回行なった後、沈殿物をエバポレーターにかけて溶媒を完全に留去した。回収したエチレンプロピレンマクロモノマーは375 gであった。

得られたマクロモノマーのエチレン含有量は71.9モル％でありGPCのピークトップ分子量(M<sub>p</sub>)は11,500であった。

(プロピレンとエチレン-*c o*-プロピレンマクロモノマーとの共重合)

得られたマクロモノマー(エチレン系共重合体セグメント)を0.4 g/mlになるようにヘプタンに溶解し、溶解液を24時間窒素バブリングすることによって、脱水、脱酸素処理を行なった。バブリングにより濃縮されたので、再びヘプタンを溶解液に加えて0.4 g/mlにした。

攪拌装置付き10リットルのステンレス製耐圧オートクレーブを80℃に加熱し、充分減圧乾燥した後、乾燥窒素で大気圧に戻し室温まで冷却した。乾燥窒素気流下、乾燥ヘプタン6.0リットル及びTIBA(トリイソブチルアルミニウム)  $5 \times 10^{-3}$ モル、上記マクロモノマー溶液200 ml(マクロモノマーとして80 g)を投入して、25℃で10分間攪拌した。続いてMAOをアルミニウム原子換算で  $25 \times 10^{-3}$ モル、*r a c*-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロリド [*r a c*-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>]のヘプタンスラリー  $5 \times 10^{-6}$ モルを加え、25℃でプロピレンを全圧が0.5 MPa Gとなるように連続的に供給して120分間重合を行なった。

反応終了後、未反応プロピレンを脱圧により完全に除去したのち、少量のメタノールで触媒成分を失活させた。反応混合物を濾過した後、続いて50℃のヘプタンを4リットル加えて10分間攪拌洗浄を行

い、濾過を行なった。この攪拌洗浄と濾過を3回実施した。風乾後、80℃で4時間真空乾燥を行い、ポリオレフィン系共重合体を527g得た。

得られたポリオレフィン系共重合体を昇温分別クロマトグラフに導入し、101℃以上で溶出した成分の $^{13}\text{C}$ -NMR測定を行なったところ、エチレン連鎖に由来するピークが確認された。三連鎖ピークの強度比は、 $\text{EP}^* \text{E} \times \text{PE}^* \text{E} / (\text{PP}^* \text{E} \times \text{PE}^* \text{P}) = 6.52$ であった。

得られたポリオレフィン系共重合体の物性の評価結果を以下に示す。

エチレン含有量	: 5.7モル%
重量平均分子量 (Mw)	: 1,090,000
分子量分布 (Mw/Mn)	: 3.97
極限粘度 [ $\eta$ ]	: 6.44 dl/g
融点 (Tm)	: 149.2℃

#### (ブレンド物の物性評価)

プロピレンブロック共重合体(出光石油化学製J763HP)2940gと実施例1で得られたポリオレフィン系共重合体60gに、添加剤としてイルガフォス168(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製)1000ppmとイルガノックス1010(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製)1000ppmを施して混練機により熔融混練しペレット化した。このペレットを用いて射出成形機により、射出成形体を作成し、物性の評価を実施した。結果を第3表に示す。

#### [実施例6]

実施例5のブレンド物においてプロピレンブロック共重合体2850g、ポリオレフィン系共重合体を150gとした以外は、実施例1と同様に行なった。結果を第3表に示す。

## 〔比較例 2〕

実施例 5 のブレンド物において、ポリオレフィン系共重合体を用いなかった以外は、実施例 3 と同様に行なった。結果を第 3 表に示す。

第3表

	実施例5	実施例6	比較例2
(プロピレン系重合体組成物)			
プロピレンブロック共重合体(A)	J763HP	J763HP	J763HP
(A)使用量(g)	2940	2850	2940
(B)使用量(g)	60	150	—
(射出成形体)			
引張弾性率(Mpa)	1213	1242	1102
Izod衝撃強度(kJ/m <sup>2</sup> )	24.2	48.2	15.2

本発明のポリオレフィン系共重合体を用いた実施例 5 および実施例 6 は、比較例 2 と比べて引張弾性率および Izod 衝撃強度が共に向上していることが分かる。

産業上の利用可能性

本発明のプロピレン系重合体組成物は、耐衝撃性や、引っ張り破断伸びに優れており、高い剛性を有することから、工業用樹脂として極めて有利に用いることができる。

また、本発明のポリオレフィン系共重合体は、プロピレンブロック共重合体やプロピレン重合体とゴム成分の組成物において、射出成形体、特に家電や自動車外装材などの高い剛性を維持しながら、耐衝撃性、引っ張り伸びなどの物性を要求される分野、或いはこれらの物性を有しながら成形加工性に優れ、特に大型ブロー成形や押出し発泡成形性を有する材料分野で、改質材として極めて有効に用いることができる。

## 請求の範囲

1. (A) プロピレンブロック共重合体、又はプロピレン重合体とゴム成分の組成物と、(B) 昇温分別クロマトグラフにおいて101℃以上で溶出する成分に $^{13}\text{C}$ -NMR測定からエチレン連鎖に由来するピークが検出され、デカリン中、135℃で測定した極限粘度が0.5～10.0デシリットル/gの範囲であるポリオレフィン共重合体からなるプロピレン系重合体組成物。

2. ポリオレフィン共重合体(B)の昇温分別クロマトグラフにおける101℃以上で溶出する成分において、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定から求めた24～34PPMの三連鎖ピークの強度比が次式を満足するものである請求項1に記載のプロピレン系重合体組成物。

$$\text{EP}^* \text{E} \times \text{PE}^* \text{E} / (\text{PP}^* \text{E} \times \text{PE}^* \text{P}) > 0.01$$

但し、 $\text{EP}^* \text{E}$ 、 $\text{PE}^* \text{E}$ 、 $\text{PP}^* \text{E}$ および $\text{PE}^* \text{P}$ は、エチレン(E)およびプロピレン(P)の各組合せの三連鎖ピークの強度を示す。(＊は観測炭素を含むモノマーを示す。)

3. ポリオレフィン共重合体(B)がエチレン系共重合体セグメントとプロピレン重合体セグメントが化学結合している共重合体を含むものである請求項1又は請求項2に記載のプロピレン系重合体組成物。

4. ポリオレフィン共重合体(B)のエチレン系共重合体セグメントの分子量がGPCのピークトップで7000を超えるものである請求項3に記載のプロピレン系重合体組成物。

5. ポリオレフィン共重合体(B)のエチレン系共重合体セグメントがエチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である請



請求項 3 または請求項 4 に記載のプロピレン系重合体組成物。

6. ポリオレフィン共重合体 (B) のエチレン系共重合体セグメント中のエチレン連鎖に由来する単位の割合が 50 モル%を超え 90 モル%未満である請求項 3 ~ 5 の何れかに記載のプロピレン系重合体組成物。

7. ポリオレフィン共重合体 (B) の融点が 130℃を超える温度である請求項 3 ~ 6 の何れかに記載のプロピレン系重合体組成物。

8. 請求項 1 ~ 7 の何れかに記載のプロピレン系重合体組成物を用いた成形体。

9. プロピレン重合体セグメントとエチレン系共重合体セグメントが化学結合しており、(a) 昇温分別クロマトグラフにおいて 101℃以上で溶出する成分に<sup>13</sup>C-NMR測定からエチレン連鎖に由来するピークが検出され、(b) デカリン中、135℃で測定した極限粘度が 0.5 ~ 10.0 デシリットル/g の範囲であり、(c) エチレン系共重合体セグメントの分子量がGPCのピークトップで7000を超えるものであることを特徴とするポリオレフィン共重合体。

10. エチレン系共重合体セグメントが、エチレンと炭素数 3 ~ 20 の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である請求項 9 に記載のポリオレフィン共重合体。

11. エチレン系共重合体セグメント中のエチレン連鎖に由来する単位の割合が 50 モル%を超え 90 モル%未満である請求項 9 又は請求項 10 に記載のポリオレフィン共重合体。

12. 融点が130℃を超える温度である請求項9～11のいずれかに記載のポリオレフィン共重合体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/03076

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L23/10, 53/00, C08F255/00, 210/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L23/10, 53/00, C08F255/00, 210/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-11259 A (Tokuyama Corp.), 16 January, 2001 (16.01.01), (Family: none)	1-12
A	EP 1162213 A1 (Idemitsu Petrochem Co., Ltd.), 12 December, 2001 (12.12.01), & JP 2000-313777 A	1-12
A	EP 831125 A1 (Sumitomo Chem Co., Ltd.), 25 March, 1998 (25.03.98), & JP 9-278954 A	1-12
A	JP 62-64814 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 23 March, 1987 (23.03.87), (Family: none)	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
29 May, 2002 (29.05.02)

Date of mailing of the international search report  
11 June, 2002 (11.06.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L23/10, 53/00, C08F255/00, 210/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L23/10, 53/00, C08F255/00, 210/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-11259 A(株式会社トクヤマ)2001.01.16(ファミリーなし)	1-12
A	EP 1162213 A1(IDEMITSU PETROCHEM CO LTD)2001.12.12&JP 2000-313777 A	1-12
A	EP 831125 A1(SUMITOMO CHEM CO LTD)1998.03.25&JP 9-278954 A	1-12
A	JP 62-64814 A(日本合成ゴム株式会社)1987.03.23(ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.05.02

国際調査報告の発送日

11.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子



4 J

84

電話番号 03-3581-1101 内線 34